

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP00 / 3696



REC'D 17 JUL 2000

WIPO

PCT

#2

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 199 19 065.8

Anmeldetag: 27. April 1999

Anmelder/Inhaber: Dynamit Nobel GmbH Explosivstoff- und
Systemtechnik, Troisdorf/DE

Bezeichnung: Granulierte Gassätze

IPC: C 06 D 5/06

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Anmeldung.

München, den 16. Juni 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Brand

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

von Kreisler Selting Werner · Postfach 102241 · D-50462 Köln
P.O. Box

Dynamit Nobel GmbH
Explosionsstoff- und Systemtechnik
Kaiserstraße 1

D-53839 Troisdorf

Patentanwälte

Dr.-Ing. von Kreisler † 1973

Dipl.-Chem. Alek von Kreisler

Dipl.-Ing. Günther Selting

Dipl.-Chem. Dr. Hans-Karsten Werner

Dipl.-Chem. Dr. Johann F. Fues

Dipl.-Ing. Georg Dallmeyer

Dipl.-Ing. Jochen Hilleringmann

Dipl.-Chem. Dr. Hans-Peter Jönsson

Dipl.-Chem. Dr. Hans-Wilhelm Meyers

Dipl.-Chem. Dr. Thomas Weber

Dipl.-Chem. Dr. Jörg Helbing

990205de/HPJ/ko

Köln,
26. April 1999

GRANULIERTE GASSÄTZE

Gegenstand der Erfindung sind granuliert Gassätze sowie deren Verwendung.

Das gängige Verfahren zur Herstellung von Gassätzen, beispielsweise für die Kraftfahrzeugsicherheit besteht in einem Verpressen der Rohstoffe zu Tabletten.

- 5 Mit diesen Tabletten lassen sich die gewünschten Abbrandvorgänge erzielen. Nachteilig an dieser Technik sind die kostenintensive Herstellung der Tabletten und die zur Erzielung der Festigkeit notwendigen hohen Drücke beim Pressen, insbesondere im Hinblick auf die Sicherheit. Üblicherweise werden die Rohstoffe trocken oder gegebenenfalls mit geringen Anteilen an Preßhilfen miteinander vermischt und verpreßt.

Demgegenüber besteht die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, neuartige granuliert Gassätze zur Verfügung zu stellen.

- 15 Die vorgenannte Aufgabe der Erfindung wird gelöst durch granuliert Gassätze mit stickoxidfreien und kohlenmonoxidarmen Abbrandschwaden, die
- a) Bindemittel in einer Menge von 5 bis 50 Gew.%,
 - b) Oxidationsmittel in einer Menge von 0 bis 90 Gew.% und/oder
 - c) organische, insbesondere stickstofffreie Brennstoffe in einer Menge von 0 bis
- 20 75 Gew.% umfassen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind insbesondere Kombinationen von Bindemitteln, Metallsalzen von oxidierenden Säuren und/oder organische, bevorzugt stickstofffreie Brennstoffe für den Einsatz beispielsweise in Gasgeneratoren
5 als pyrotechnische Mischungen zur Erzeugung von Gasen. Die Gassätze werden durch Granulierung der Komponenten aus einer lösungsmittelhaltigen Suspension der Komponenten durch Zugabe von Wasser erhalten.

10 Die erfindungsgemäß definierten Gassätze zeichnen sich durch stickoxidfreie und deutlich Kohlenstoffmonoxid reduzierte Abbrandschwaden und eine hohe thermische Stabilität aus, im Vergleich zu üblichen, auf der Basis von Nitrocellulose als alleinigem Energieträger hergestellten Materialien. Weiterhin zeichnen sie sich durch das einfache Herstellungsverfahren und der damit verbundenen Steuerung der Abbrandgeschwindigkeit über Korngröße, Zuschlagstoffe und Beschichtungs-
15 sätze aus. Die erfindungsgemäß definierten Gassätze basieren bevorzugt auf Mischungen von stickstofffreien Komponenten als Energieträger und Binder mit Gewichtsanteilen von 5 bis 50 Gew.-% wie Celluloseacetat, Celluloseacetobutyrat, Cellulosetriacetat, Nitrocellulose (hier eine untergeordnete Menge in der Funktion als Bindemittel) und Polyvinylbutyral.

20

Als Oxidationsmittel können Perchlorate beispielsweise der Alkali- und Erdalkalimetalle, Zinkperoxid, Eisenoxide, Cerdioxid, Kupferoxid, Permanganate, Zinndioxid und Mangandioxid Verwendung finden. Bevorzugt werden Kaliumperchlorat und Zinkperoxid in Gewichtsanteilen von 0 bis 90 Gew.-% eingesetzt.

25

Organische stickstofffreie Brennstoffe, wie beispielsweise Terephthalsäure, Fumarsäure und/oder Ascorbinsäure können in Gewichtsanteilen von 0 bis 75 Gew.-% zugesetzt werden. Weiterhin können als Zuschlagstoffe zur Abbrandmoderation Aluminiumoxid, Zinkoxid, Silikate der Alkali- und Erdalkalimetalle, Tone unterschiedlicher Zusammensetzung, Zement, Gips, Carbonate der Alkali- und Erdalkalimetalle, Oxalsäure, beispielsweise Oxalate der Alkali- und Erdalkalimetalle
30 eingesetzt werden.

Als Beschichtungszusätze eignen sich Substanzen wie Graphit, Wasserglas, Nitrate und Perchlorate der Alkali- und Erdalkalielemente.

5 Die erfindungsgemäß definierten Gassätze werden durch Granulierung, in einer bevorzugten Ausführungsform zu einer Art „Kugelpulver“, hergestellt. Unter einem „Kugelpulver“ versteht man üblicherweise ein Treibladungspulver aus kugelförmigem Pulverelementen, das üblicherweise nach einem besonderen, von Olin Mathieson, USA entwickelten Verfahren hergestellt wird. Eine hochprozentige Nitrocelluloselösung in einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel, beispielsweise Methyl- oder Ethylacetat wird in Wasser unter vorsichtigem Rühren so verteilt, daß sich schwimmende Kugeln ausbilden. Durch Erwärmen unterhalb des Siedepunkts des Lösungsmittels wird fortschreitende Verarmung an Lösungsmitteln und damit Härtung der schwimmenden Kugeln erreicht.

15

Da die Kugelform innenballistisch ungünstig (besonders degressiv) ist, erfolgt üblicherweise eine tiefgreifende Oberflächenbehandlung, um einen schneller brennenden Kern mit einer langsameren brennenden Schale zu umgeben. Das Verfahren zu Herstellung der erfindungsgemäßen Gassätze zeichnet sich somit durch einfache Handhabung und hohe Sicherheit aus, da hier fast ausschließlich mit lösungsmittel- und/oder wasserfeuchten Komponenten gearbeitet wird.

20

Die erfindungsgemäß definierten Bindemittel werden in einem geeigneten Lösungsmittel (beispielsweise Methylacetat) gelöst; dazu wird nach Auflösung des Binders das Oxidationsmittel und die Zuschlagsstoffe gegeben. Zur Ausfällung des Granulats wird unter Rühren Wasser zugegeben. Wasserlösliche Komponenten können dabei nach vorheriger geeigneter Beschichtung oder durch Verkapseln verwendet werden. Bei einer noch bestehenden Restlöslichkeit kann mit entsprechend gesättigten Lösungen gearbeitet werden. In Abhängigkeit der Lösungsmittelmenge, der Zutropfgeschwindigkeit des Wassers und der Rührgeschwindigkeit können Geometrie, Korngrößenverteilung und Schüttdichte des Granulats gesteuert werden. Nach Trocknung des Granulats können durch Beschichtungszuschläge Handhabungssicherheit und Abbrandverhalten in an sich

25

30

bekannter Weise modifiziert werden. Die Beschichtungen können entweder durch Auftragen der trockenen Substanzen oder durch Sprühen nach an sich bekannten Verfahren aufgebracht werden.

5 Granulate im Sinne der vorliegenden Erfindung beschreiben die von Körnchen abgeleitete Bezeichnung für Anhäufungen von Granulatkörnchen. Ein Granulat-
korn ist somit ein asymmetrisches Agglomerat aus Pulverpartikeln (ganzen Kri-
stallen, Kristallbruchstücken oder Partikeln). Es weist - im Gegensatz zum Pellet,
aber ähnlich wie ein Agglomerat keine harmonische geometrische Form auf; die
10 Form einer Kugel, eines Stäbchens, eines Zylinders usw. ist nur ungefähr und
andeutungsweise erhalten. Die Oberfläche ist in der Regel uneben und zackig,
die Masse in vielen Fällen mehr oder weniger porös.

Ein wesentliches Kriterium der erfindungsgemäßen Gassätze beinhaltet die
15 Brennbarkeit des Kugelpulvers. Mögliche Kombinationen der Bestandteile a), b)
und/oder c) ergeben Zusammensetzungen, die im Sinne der vorliegenden Erfin-
dung jedoch nicht als brennbares Kugelpulver bezeichnet werden können. Im
Sinne der vorliegenden Erfindung bezeichnet ein brennbares und damit erfin-
dungsgemäßes Kugelpulver ein solches Verhalten, beim dem das Pulver nach
20 Entflammung weiterbrennt, auch wenn die Zündquelle entfernt wird.

Die erfindungsgemäß definierten Gassätze sind insbesondere für den Einsatz in
KFZ-Systemen wie beispielsweise Gurtstraffern oder Airbags und gewerblichen
Kartuschen zur Gaserzeugung, beispielsweise in Bolzensetzgeräten geeignet. Die
25 erfindungsgemäß definierten Gassätze zeichnen sich durch ungiftige Abbrand-
schwaden und Abbrandrückstände aus.

Ausführungsbeispiele:

30 Die folgenden drei Beispiele zeigen, wie die erfindungsgemäßen Gassätze sich
sowohl hinsichtlich Abbrandschwaden und thermischer Stabilität verhalten.

Beispiele:

In Tabelle 1 sind die Zusammensetzung (Gew.-%) und die sicherheitstechnischen
Kenndaten der Beispielmischungen 1 bis 3 angegeben. die spezifizierten Kompo-
nenten für die erfindungsgemäßen Mischungen wurden in den angegebenen Ge-
wichtsverhältnissen eingewogen und in die in Methylacetat gelösten Bindemittel
gegeben. Anschließend wurde unter Rühren Wasser zugegeben und das entste-
hende Granulat abfiltriert. Nach der Trocknung wurde das Granulat gesiebt und
konnte oberflächenbehandelt werden. Die Messung der Reib- und Schlagemp-
findlichkeit erfolgte nach Methoden der Bundesanstalt für Materialforschung und -
prüfung (BAM), die beispielsweise auch in J. Köhler, R. Meyer, Explosionsstoffe,
8. Auflage 1995, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim beschrieben sind. Der Ver-
puffungspunkt wurde mit der Thermogravimetrie-Analyse (Mettler) bestimmt und
die Messung der Explosionswärme erfolgte mit einem Kalorimeter der Firma EKA.

Tabelle 1: Übersicht der Beispielmischung 1 bis 3

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
Komponenten in Gew.-%			
Celluloseacetat	25	12	20
Celluloseacetobutyrat		10	
Kaliumperchlorat	75	73	57
Calciumcarbonat		5	
Aluminiumoxid			23
Reibempfindlichkeit	360 N	360 N	360 N
Schlagempfindlichkeit	10 J	10 J	15 J
Verpuffungspunkt	340 °C	330 °C	340 °C
Explosionswärme	4300 J/g	4080 J/g	3500 J/g
Gewichtsverlust nach 240 Std. bei 145°C	0,5 %	0,04 %	

Zur Bestimmung der Abbrandeigenschaften wurden Abbrandversuche in einer
geschlossenen 25 ml Edelstahldruckbombe durchgeführt. Dazu wurden die Ab-
brandversuche mit einer Einwaage der Beispielmischungen von 3 g mit Zündung

mittels Glühdraht und 0,2 g einer Anzündmischung bestehend aus Bor/Kaliumnitrat und Aufzeichnung der Druck-Zeit-Kurve mit einem piezoelektrischen Meßsystem durchgeführt. In Tabelle 2 ist eine Zusammenstellung der Druckanstiegszeiten (Δt), wobei die Prozentangaben sich auf das Druckmaximum beziehen, angegeben. Die Zusammensetzung der Abbrandschwaden wurden mit Hilfe eines thermodynamischen Rechenprogramms (ICT Code) bestimmt und ist in Tabelle 2 dargestellt.

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
Druckbombenergebnisse			
Einwaage [g]	3	3	3
Pmax [bar]	850	691	506
$\Delta t_{(10-90 \%)} [ms]$	2,6	2,7	6,1
$\Delta t_{(25-75 \%)} [ms]$	1,1	1,2	2,5
Gaszusammensetzung			
Kohlendioxid [Vol.%]	56	57	57
Wasser [Vol.%]	43	42	42
Stickstoffmonoxide [Vol.%]	0	0	0
Kohlenstoffmonoxid [Vol.%]	<0,0001	<0,0001	<0,0001

Patentansprüche

1. Granulierte Gassätze mit stickoxidfreien und kohlenmonoxidarmen Abbrandschwaden, enthaltend
 - 5 a) Bindemittel in einer Menge von 5 bis 50 Gew.%,
 - b) Oxidationsmittel in einer Menge von 0 bis 90 Gew.% und/oder
 - c) organische, insbesondere stickstofffreie Brennstoffe in einer Menge von 0 bis 75 Gew.%.
- 10 2. Gassätze nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel ausgewählt ist aus Celluloseacetat, Celluloseacetobutyrat, Cellulosetriactat, Nitrocellulose und/oder Polyvinylbutyral.
- 15 3. Gassätze nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxidationsmittel ausgewählt ist aus Perchloraten der Alkali- und/oder Erdalkalimetalle, Zinkperoxid, Eisenoxiden, Cerdioxid, Kupferoxid, Mangandioxid, und/oder Permanganaten.
- 20 4. Gassätze nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Perchlorat Kaliumperchlorat ist.
5. Gassätze nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Brennstoffe Terephthalsäure, Fumarsäure und/oder Ascorbinsäure umfassen.
- 25 6. Gassätze nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Gassätze Zuschlagstoffe, insbesondere Abbrandmoderatoren umfassen.
- 30 7. Gassätze nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Zuschlagstoffe Aluminiumoxid, Zinkoxid, Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetallsilikate, mineralische Tone, Zement, Gips, Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetallcarbonate, Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetalloxalate, sowie Oxalsäure umfassen.

8. Gassätze nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Gassätze Beschichtungszusätze, insbesondere Graphit, Wasserglas sowie Nitrate und/oder Perchlorate der Alkalimetalle und/oder Erdalkalimetalle umfassen.

5

9. Gassätze nach einem der Ansprüche 1 bis 8 in Form eines Kugelpulvers.

10. Verwendung der Gassätze nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von Kraftfahrzeugsicherheitssystemen, insbesondere Gurtstraffern oder Airbags, gewerblichen Kartuschen zur Gaserzeugung, insbesondere für Bolzenschußgeräte.

10

ZUSAMMENFASSUNG

GRANULIERTE GASSÄTZE

5

Gegenstand der Erfindung sind granuliert Gassätze sowie deren Verwendung.

Die granulierten Gassätze mit stickoxidfreien und kohlenmonoxidarmen Abbrandschwaden enthalten

10

- a) Bindemittel in einer Menge von 5 bis 50 Gew.%,
- b) Oxidationsmittel in einer Menge von 0 bis 90 Gew.% und/oder
- c) organische, insbesondere stickstofffreie Brennstoffe in einer Menge von 0 bis 75 Gew.%.